

COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION
RADICALAIRE DE MONOMERES A INSATURATION ETHYLENIQUE.

5 La présente invention a pour objet une composition utilisable comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique et un procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire de tels monomères insaturés pendant leur préparation industrielle. Elle concerne plus particulièrement les monomères aromatiques vinyliques.

10

Les monomères à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du stockage desdits monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation
15 précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance d'où un surcoût de la production. Du fait de l'exothermicité de la réaction de polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

20

La distillation de certains monomères à insaturation éthyléniques est particulièrement problématique lorsqu'elle nécessite la mise en oeuvre de températures élevées : c'est notamment le cas de la distillation des dérivés vinylaromatiques tels que le styrène, l'-méthylstyrène et autres vinylbenzènes.

De façon à empêcher la polymérisation des monomères à insaturation
25 éthylénique, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation.

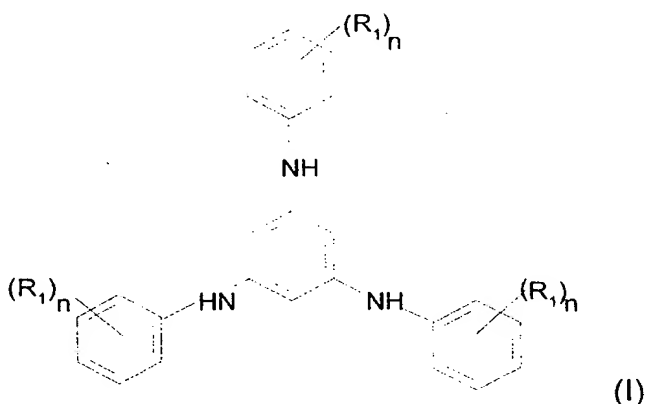
Ainsi pour l'inhibition de la polymérisation du styrène au cours de sa fabrication, l'industrie utilise couramment du 2,4-dinitrophénol, du 4,6-dinitro-o-crésol (DNOC), du 2,6-dinitro-p-crésol (DNPC) [US 4 105 506] ou encore du 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol (DNBP). Le brevet US 4 466 905 met en évidence que
30 des associations 2,6-dinitro-p-crésol avec des composés p-phénylènediamine ou avec le tert-butylcatéchol sont très efficaces pour limiter la polymérisation du styrène si un minimum d'oxygène est présent. Dans JP 63 316745, il est indiqué la possibilité d'utiliser le 2-méthyl-4-nitrosophénol en combinaison avec du 2,6-dinitro-p-crésol.

35

D'une manière générale, les inhibiteurs nitrophénoliques de l'état de la technique sont relativement toxiques et ne sont pas toujours très stables.

L'invention a pour objet de fournir une composition destinée à empêcher la polymérisation prématurée de monomères à insaturation éthylénique au cours de la fabrication desdits monomères.

- 5 La présente invention a donc pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzène-triamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

- 15 Une variante de l'invention consiste à associer le dérivé de benzène-triamine de l'invention avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

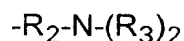
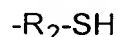
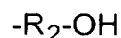
Une autre variante de l'invention est de l'associer avec un autre inhibiteur de polymérisation.

20 Interviennent dans la composition de l'invention, un composé répondant à la formule (I) dans laquelle le ou les radicaux R_1 représentent un groupe électro-donneur.

- 25 Dans le présent texte, on entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).

- Comme exemples de groupes électro-donneurs R_1 préférés, on peut citer :
 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 30

- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :

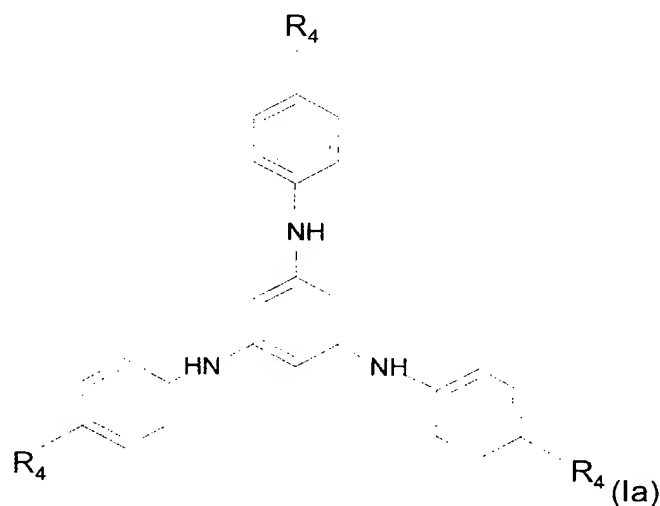


dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

Dans la formule (I), n est un nombre de préférence inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

L'invention n'exclut pas que les trois cycles benzéniques portent des radicaux R_1 de nature différente et que leur nombre n soit différent.

Parmi les dérivés de benzènetriamine de formule (I), certains sont particulièrement préférés et notamment ceux répondant à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 Parmi les composés de formule (Ia), on met en oeuvre préférentiellement ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupe hydroxy ou un groupe méthoxy ou un groupe méthyle.

Les N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine sont choisis préférentiellement.

10 On peut également mettre en oeuvre un mélange de dérivés benzènetriamine.

Ainsi, les compositions de l'invention comprenant au moins un dérivé de benzènetriamine de formule (Ia) constituent un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention.

15 Certains dérivés de benzènetriamine de formule (I) sont commerciaux. Les autres sont facilement préparés par l'homme du métier à partir de produits commerciaux.

Les compositions de l'invention sont adaptées à la stabilisation de tout monomère présentant au moins une insaturation éthylénique.

20 Les monomères à insaturation éthylénique comprennent plus précisément les monomères aromatiques à insaturation éthylénique tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, le vinylnaphtalène, les acides styrènesulfoniques, etc...

25 Les monomères à insaturation éthylénique comprennent également les monomères oléfiniques comprenant une ou deux insaturations tels que l'isoprène et le butadiène ; les monomères insaturés halogénés du type du chlorure de vinyle, du chloroprène, du chlorure de vinylidène, du fluorure de vinylidène et du fluorure de vinyle ; les acides insaturés du type de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique ; les esters insaturés en particulier les esters insaturés de l'acide acrylique du type acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle ; les esters insaturés de l'acide méthacrylique du type méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate de lauryle, méthacrylate de diméthylaminoéthyle, méthacrylate de stéaryle ; l'acétate de vinyle ; les résines insaturées telles que par exemple, les résines époxy acrylées et du diacrylate de polyéthylèneglycol ; les amides insaturés tels que l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthylènebisacrylamide et la N-vinylpyrrolidone ; les nitriles insaturés du type de

30
35

l'acrylonitrile ; les éthers insaturés tels que l'éther de vinyle et de méthyle ; les vinylpyridines ; le vinylphosphonate de diéthyle et le styrènesulfonate de sodium. Il doit être entendu que cette liste n'est nullement exhaustive, l'invention concernant de manière générale la stabilisation de tout type de monomère aliphatique à insaturation éthylénique.

Néanmoins, les compositions de l'invention sont particulièrement efficaces dans le cas de la stabilisation des monomères aromatiques à insaturation éthylénique, en particulier des monomères vinylaromatiques tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, les acides styrènesulfoniques.

L'invention s'applique préférentiellement au styrène.

Les compositions de l'invention forment soit des solutions vraies, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'ingrédients parfaitement miscibles, soit des émulsions, soit encore des suspensions. Selon un mode de réalisation préféré toutefois, les compositions sont sous la forme de solutions vraies.

La présence dans la composition d'un ou plusieurs véhicules est facultative. Elle peut s'avérer nécessaire cependant lorsque la solubilité des dérivés de benzènetriamine de la composition dans le monomère à stabiliser est faible, voire insuffisante. En ce cas en effet, il est préférable d'incorporer à la composition un ou plusieurs véhicules compatibles d'une part avec le monomère à stabiliser, et d'autre part avec chacun des autres constituants de la composition. Par "compatible", on entend selon l'invention un véhicule qui soit chimiquement inerte vis-à-vis des différents ingrédients de la composition et du monomère. La nature du véhicule dépend donc des différents constituants en présence ainsi que de la nature même du monomère.

Lorsque le monomère est un dérivé aromatique vinylique, des véhicules particulièrement appropriés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone, le méthylphénylcarbinol ou des mélanges de ces solvants. On préfère utiliser en ce cas, l'éthylbenzène.

Suivant la nature du monomère, l'Homme du Métier déterminera facilement la combinaison du dérivé de benzènetriamine et de solvants conduisant aux meilleurs résultats.

Conformément à l'invention, il est possible d'associer le dérivé de benzènetriamine à d'autres composants classiquement utilisés tels que retardateurs de polymérisation ou d'autres inhibiteurs de polymérisation.

Le choix de ceux-ci est aisément déterminé par l'Homme du Métier. Il dépend de la nature du polymère. Des exemples sont donnés ci-après mais ils ne sont en aucun cas limitatif.

5 Dans le cas d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique, les compositions de l'invention renferment avantageusement un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques. De tels composés sont connus dans la technique en tant que retardateur de polymérisation. Il est également connu de les associer à des inhibiteurs de polymérisation. Précisons que l'inhibiteur de polymérisation empêche la polymérisation jusqu'à un certain temps au-delà duquel la réaction
10 de polymérisation démarre normalement. Ce temps est le temps d'induction. Plus le temps d'induction est long, plus l'inhibition est efficace. Le rôle du retardateur est différent. Il n'empêche pas la polymérisation mais ralentit la cinétique de polymérisation. On observe une synergie plus ou moins importante par association d'un inhibiteur et d'un retardateur. Ainsi, les compositions de
15 l'invention contenant au moins un retardateur de polymérisation et au moins un inhibiteur de polymérisation forment un objet préféré de l'invention.

Le dérivé nitroaromatique est avantageusement choisi parmi les 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène, 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2-nitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique), 2,4-
20 dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrophénol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, 4-cyano-2-nitrophénol, et 3-iodo-4-cyano-5-nitrophénol.

On préfère utiliser les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol et 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol étant particulièrement avantageux.

25 Les dérivés nitroaromatiques sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la
30 quantité totale (en poids) des dérivés de benzènetriamine de formule (I) présents dans la composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la composition.

Selon une variante de l'invention, les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres inhibiteurs de polymérisation tels que des phénols alkylés
35 comme le tert-butyl-catéchol, le 2,5-di-tert-octylhydroquinone, le 3,5-di-tert-octylcatéchol ; des composés du type nitroxyde comme le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; le 4-amino-2,2,6,6-

tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; les imidazolidines/imidazolines-N-oxyl comme décrites dans FR 97/04230, de préférence, la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyl ou tout autre inhibiteur connu dans la technique à condition que ceux-ci soient compatibles avec les autres ingrédients de la composition dans les conditions opératoires auxquelles est soumis le monomère à stabiliser.

Dans le cas d'un monomère aliphatique à insaturation éthyléniques, il est également possible de faire appel à d'autres inhibiteurs tels que l'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, les phénothiazines,

Le ou les inhibiteurs classiques de polymérisation sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60.

Les compositions de l'invention sont facilement préparées par mélange des différents constituants dans le véhicule choisi.

L'invention a par ailleurs pour objet un procédé permettant d'empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, de préférence un monomère aromatique vinylique. Ce procédé comprend, par exemple, l'addition audit monomère, d'une quantité efficace d'une composition de l'invention telle que définie ci-dessus.

La quantité de dérivé de benzènetriamine à ajouter pour obtenir une inhibition efficace de la polymérisation varie dans une large mesure. Elle est fonction du monomère à stabiliser et des conditions opératoires auxquelles est soumis ce monomère. Il est clair qu'à des températures élevées, la quantité d'inhibiteur sera plus importante. Le procédé de l'invention est en effet applicable pour la stabilisation du monomère, en cours de fabrication et de purification. Or, il n'est pas rare que la purification soit réalisée par distillation du monomère, la température au niveau du rebouilleur pouvant dépasser les 120°C.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

Quoi qu'il en soit, à titre indicatif, une quantité totale de dérivé de benzènetriamine comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm suffit généralement, cette quantité étant exprimée par rapport au poids total du monomère à stabiliser.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est souhaitable d'ajouter au monomère aromatique à insaturation éthylénique, une quantité efficace d'un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques en tant que retardateur de polymérisation. En tant que

retardateur préféré, on peut mentionner à nouveau les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, et 2,4-dinitrophénol, mais surtout le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

La proportion du ou des retardateurs de type nitroaromatique est de
5 préférence telle que le rapport de la masse totale de constituants de type
benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type
nitroaromatique est comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et
20/80. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la quantité totale
(en poids) des dérivés de benzènetriamine de formule (I) présents dans la
10 composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la
composition.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est possible d'ajouter au monomère un
ou plusieurs inhibiteurs connus de polymérisation.

La proportion du ou des inhibiteurs de polymérisation est de préférence
15 telle que le rapport de la masse totale de constituants de type dérivé de
benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est
comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et 20/80.

Le dérivé de benzènetriamine selon l'invention, éventuellement associé à
un dérivé nitroaromatique ou d'autres inhibiteurs classiques de polymérisation
20 peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le
point d'introduction, dans le cas d'une distillation, est très variable : on peut
envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau de l'échangeur de
chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou
plus généralement de containers. Il doit être entendu que l'addition peut être
25 réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites
particuliers.

Selon l'invention, il est possible d'envisager l'addition simultanée ou
séparée de l'inhibiteur de l'invention et/ou le retardateur et/ou l'autre inhibiteur.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux en termes
30 d'efficacité de l'inhibition de la polymérisation radicalaires des monomères
aromatiques vinyliques.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des
modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES D'APPLICATION SUR LES MONOMERES VINyliQUES AROMATIQUES.

Exemple 1

5 Exemple comparatif 1a

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention en référence, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques, des tests d'inhibition avec le styrène ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

10 Avant chaque test, le styrène utilisé (commercialisé par la société Merck) est préalablement déstabilisé par passage sur une colonne d'alumine activée (obtenue auprès de la société Procatalyse) afin d'éliminer totalement le tert-butylcatéchol initialement présent à raison de 15-20 ppm.

15 Le styrène résultant (10 ml) est placé dans un tube à essai et la quantité adéquate d'inhibiteur est alors ajoutée.

De l'argon est introduit dans la phase liquide du réacteur par barbotage (5 min) ainsi que dans le ciel du réacteur par bullage (5 min).

Le tube set fermé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C pendant 2 heures.

20 Le taux de polymère formé au bout de 2 heures est déterminé par la méthode de précipitation dans le méthanol.

A cette fin, un échantillon refroidi de 10 ml de styrène est transvasé dans un flacon verre contenant 50 ml de méthanol environ, afin de précipiter le polystyrène formé qui est insoluble dans le méthanol.

25 Le précipité est ensuite filtré sur filtre millipore puis le résidu est séché en étuve à 40°C, avant d'être pesé.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau (I).

Tableau (I)

Ref. ex.	Inhibiteur	Teneur par rapport au styrène (ppm)	Taux de polymère formé (%)
1a	sans inhibiteur	0	5,72
1	N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine	100	0

30

Les résultats montrent que les dérivés de benzènetriamine sont d'excellents inhibiteurs de la polymérisation du styrène.

EXEMPLES D'APPLICATION SUR LES MONOMERES ALIPHATIQUES INSATURES.

5 Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères aliphatiques insaturés, des tests d'inhibition avec le méthacrylate de méthyle ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

10 L'efficacité d'un inhibiteur selon l'invention (ou d'un mélange d'inhibiteurs comprenant au moins un inhibiteur selon l'invention) pour le méthacrylate de méthyle est déterminé par la mesure du temps d'induction qui représente le temps au bout duquel le monomère commence à polymériser lorsqu'il est chauffé dans un bain à température régulée et en présence d'un initiateur. Ce temps est déterminé par une légère exothermicité de l'échantillon étudié.

15 Les mesures sont effectuées dans un calorimètre de laboratoire, les paramètres temps et températures sont enregistrés et convertis sur microordinateur.

Les essais ont été réalisés avec le méthacrylate de méthyle (MMA) préalablement déstabilisé par passage sur colonne d'alumine activée afin d'éliminer totalement le p-méthoxyphénol (stabilisant initial) du milieu.

20 Dans un tube à essai, on introduit 20 ml de MMA restabilisé par 20 ppm d'inhibiteur à tester puis 100 ppm d'initiateur azobisisobutyronitrile (AIBN). Le tube est plongé dans un bain thermostaté à 80°C et la différence de température entre cet échantillon et un tube de référence contenant de l'huile silicone est enregistré en continu. Le temps d'induction T_i correspond à l'exothermie visible qui indique le début de la polymérisation du MMA. La courbe T en fonction du temps est enregistrée en continu. Plus le temps d'induction est grand, plus l'inhibiteur testé est efficace à concentration pondérale constante.

Le tableau (II) suivant indique les valeurs de temps d'induction de quelques inhibiteurs "classiques" de l'industrie des (méth)acrylates

30

Tableau (II)

Inhibiteurs	Temps d'induction T_i (min)
phénothiazine (PTZ)	26
hydroquinone (HQ)	55

Exemples 2 et 3

35 Pour chaque inhibiteur de polymérisation, on répète le protocole opératoire donné ci-dessus.

Le tableau (III) résume les résultats obtenus sur le temps d'induction pour différents inhibiteurs de l'invention

Tableau (III)

Ref. ex.	Inhibiteurs de polymérisation	Temps d'induction Ti (min) du MMA
2	N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine	70
3	N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine	53

- 5 Les valeurs du temps d'induction sont meilleures ou équivalentes à l'hydroquinone qui est actuellement l'un des meilleurs inhibiteurs industriels pour l'industrie des (méth)acrylates.

Exemple 4

- 10 Dans cet exemple, on décrit l'association de N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine de l'invention avec un autre inhibiteur :

Dans le test, on met en oeuvre : 20 ml de MMA + 100 ppm d'AIBN + mélange d'inhibiteurs : 10 ppm d'hydroquinone (HQ) + 10 ppm d'inhibiteur de l'invention.

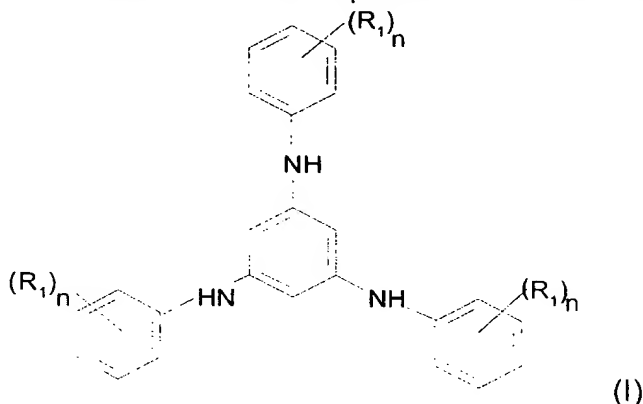
- 15 Le tableau (IV) résume les résultats obtenus sur le temps d'induction pour le mélange d'inhibiteurs de l'invention

Tableau (IV)

Ref. ex.	Inhibiteur	Temps d'induction Ti (min) du MMA
4	HQ + N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine	65

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



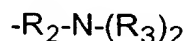
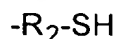
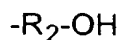
dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

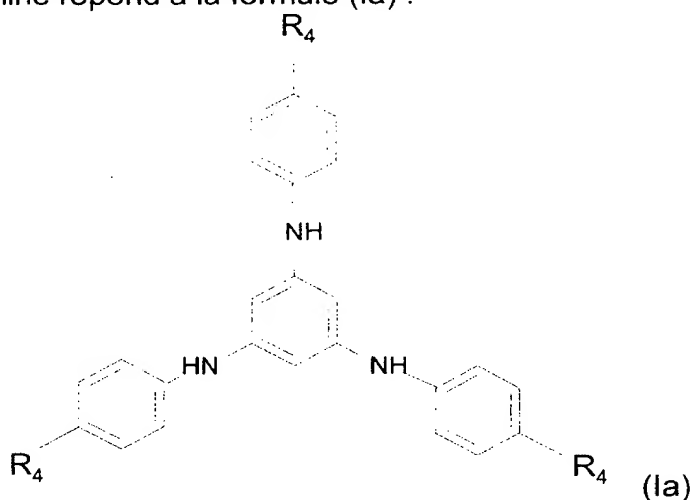
3. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :



dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents
 5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :



10

dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

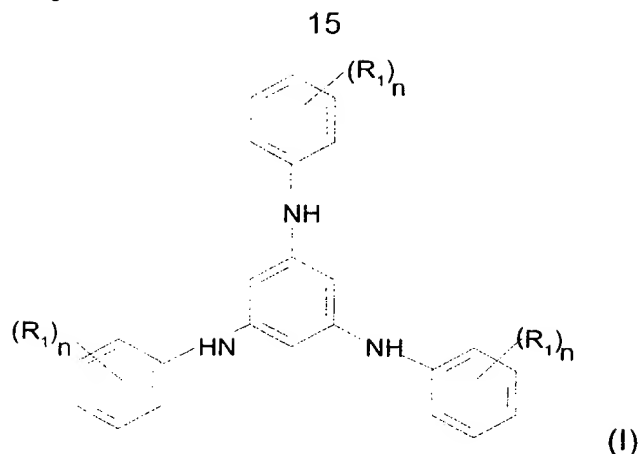
15

5 Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine est la N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et la N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine.

20 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de véhicule un ou plusieurs solvants choisis parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone et le méthylphénylcarbinol.

25 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée par le fait qu'elle comprend dans le cas d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique en outre au moins un dérivé nitroaromatique.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le dérivé nitroaromatique est choisi parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol, le dérivé nitroaromatique étant de préférence le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.
9. Composition selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisée en ce que le rapport de la masse totale des constituants dérivé de benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80.
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un autre inhibiteur de polymérisation.
11. Composition selon la revendication 10 caractérisée par le fait que l'inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les phénols alkylés comme le tert-butyl-catéchol, le 2,5-di-tert-octylhydroquinone, le 3,5-di-tert-octylcatéchol ; les composés du type nitroxyde comme le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; le 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; les imidazolidines/imidazolines-N-oxyl, de préférence, la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyl ou tout autre inhibiteur connu.
12. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que l'inhibiteur de polymérisation est l'hydroquinone ; le p-méthoxyphénol ; les phénothiazines, dans le cas d'un monomère aliphatique à insaturation éthylénique.
13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisée en ce que la quantité d'inhibiteur de polymérisation est telle que le rapport de la masse totale de constituants de type dérivé de benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est comprise entre 90/10 et 10/90, de préférence, entre 80/20 et 20/80.
14. Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, comprenant l'addition audit monomère d'une quantité efficace d'au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



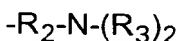
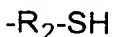
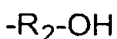
dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 et 15 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

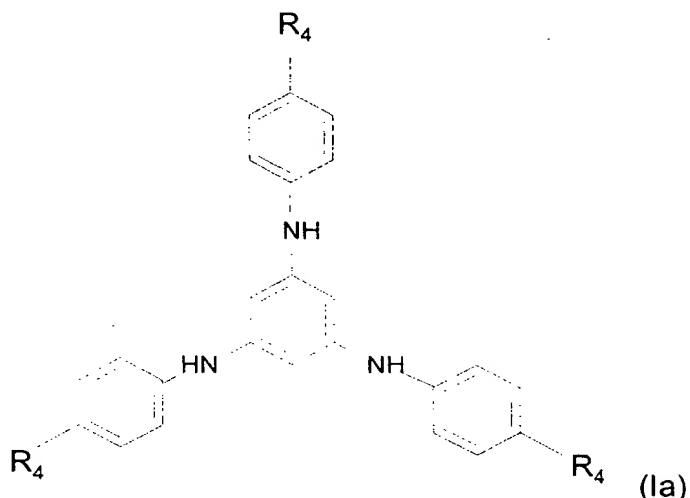
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :



dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents

représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

17. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17 caractérisé par le fait que la quantité totale de dérivé de benzènetriamine de formule (I) ajoutée, est comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18 caractérisé par le fait que la quantité de dérivé de type nitroaromatique est telle que le rapport de la masse des dérivés de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence 80/20 et 20/80.

20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisé par le fait que la quantité d'inhibiteur de polymérisation est telle que le rapport de la masse des dérivés de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est comprise entre 90/10 et 10/90, de préférence, entre 80/20 et 20/80.

21. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé par le fait que ledit monomère à insaturation éthylénique est un monomère vinylaromatique, de préférence choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène et les acides styrènesulfoniques.

22. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé par le fait que ledit monomère aliphatique à insaturation éthylénique est choisi parmi les monomères oléfiniques comprenant une ou deux insaturations ; les monomères insaturés halogénés ; les acides insaturés ; les esters insaturés ; les résines insaturées ; les amides insaturés ; les nitriles insaturés ; les éthers insaturés.

23. Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que ledit monomère aliphatique à insaturation éthylénique est choisi parmi l'isoprène et le butadiène ; le chlorure de vinyle, le chloroprène, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène et le fluorure de vinyle ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique ; les esters insaturés de l'acide acrylique du type acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle ; les esters insaturés de l'acide méthacrylique du type méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate de lauryle, méthacrylate de diméthylaminoéthyle, méthacrylate de stéaryle ; l'acétate de vinyle ; les résines époxy acrylées et le diacrylate de polyéthylèneglycol ; l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthylènebisacrylamide et la N-vinylpyrrolidone ; l'acrylonitrile ; l'éther de vinyle et de méthyle ; les vinylpyridines ; le vinylphosphonate de diéthyle et le styrènesulfonate de sodium.

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que lesdits monomères aliphatiques sont les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique.

